

LATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

**Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE**

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 06 July 2000 (06.07.00)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/JP99/07210	Applicant's or agent's file reference:
International filing date: 22 December 1999 (22.12.99)	Priority date: 25 December 1998 (25.12.98)
Applicant: KINOSHITA, Yasuhiro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

21 April 2000 (21.04.00)

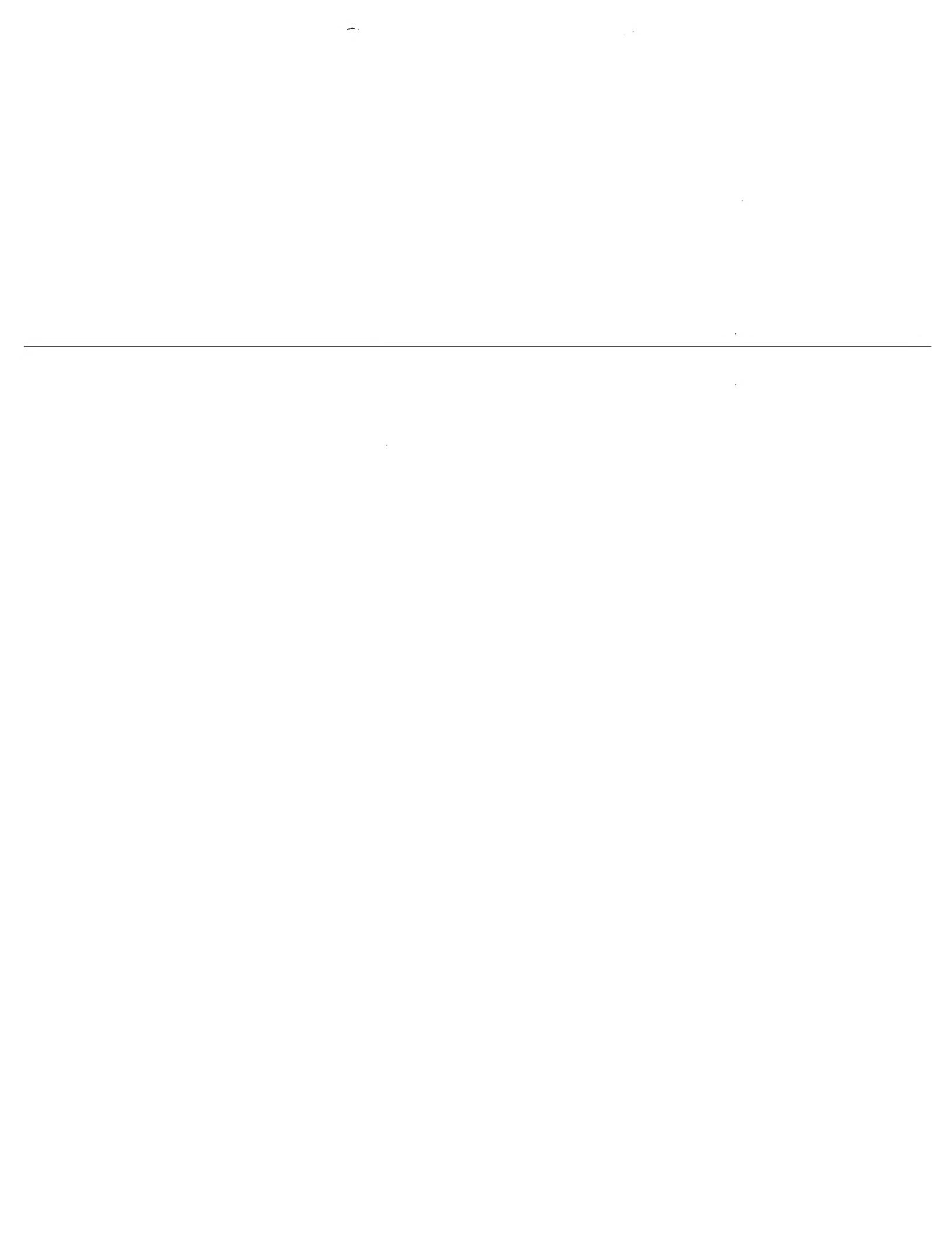
in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p style="text-align: center;">J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
---	---



REC'D 19 JAN 2001

WIPO PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/07210	国際出願日 (日.月.年) 22.12.99	優先日 (日.月.年) 25.12.98
国際特許分類 (IPC) Int.C17 C09D5/00, C09D175/04, C09D191/06, C10M107/44, C10M109/00, C10M129/18, C10M125/26 //C10N40:24		
出願人（氏名又は名称） 日本パーカライジング株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

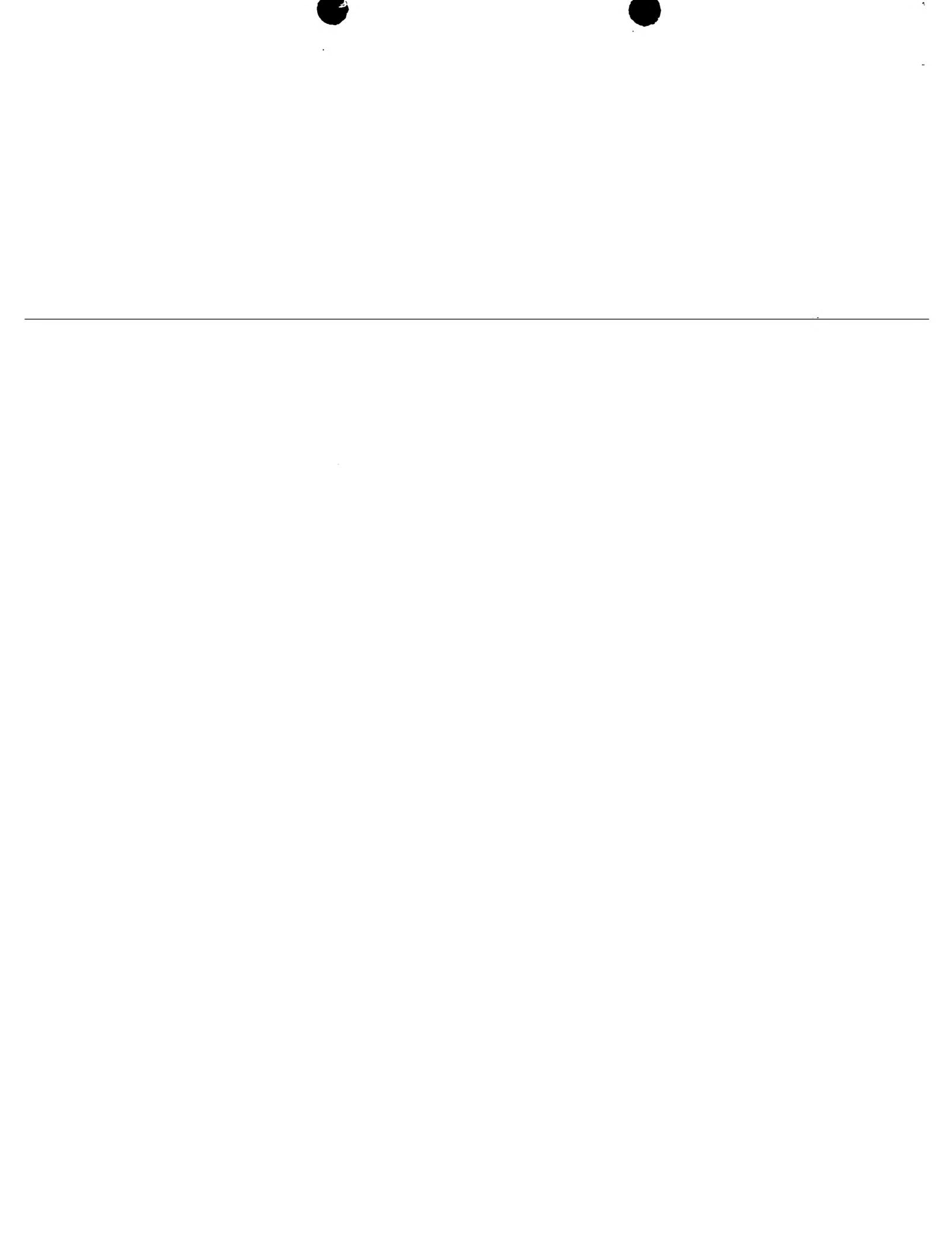
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I 国際予備審査報告の基礎
- II 優先権
- III 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV 発明の単一性の欠如
- V PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ある種の引用文献
- VII 国際出願の不備
- VIII 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 21.04.00	国際予備審査報告を作成した日 25.12.00
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 田中耕一郎印 電話番号 03-3581-1101 内線 3483
	4V 9636



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とする)

 出願時の国際出願書類

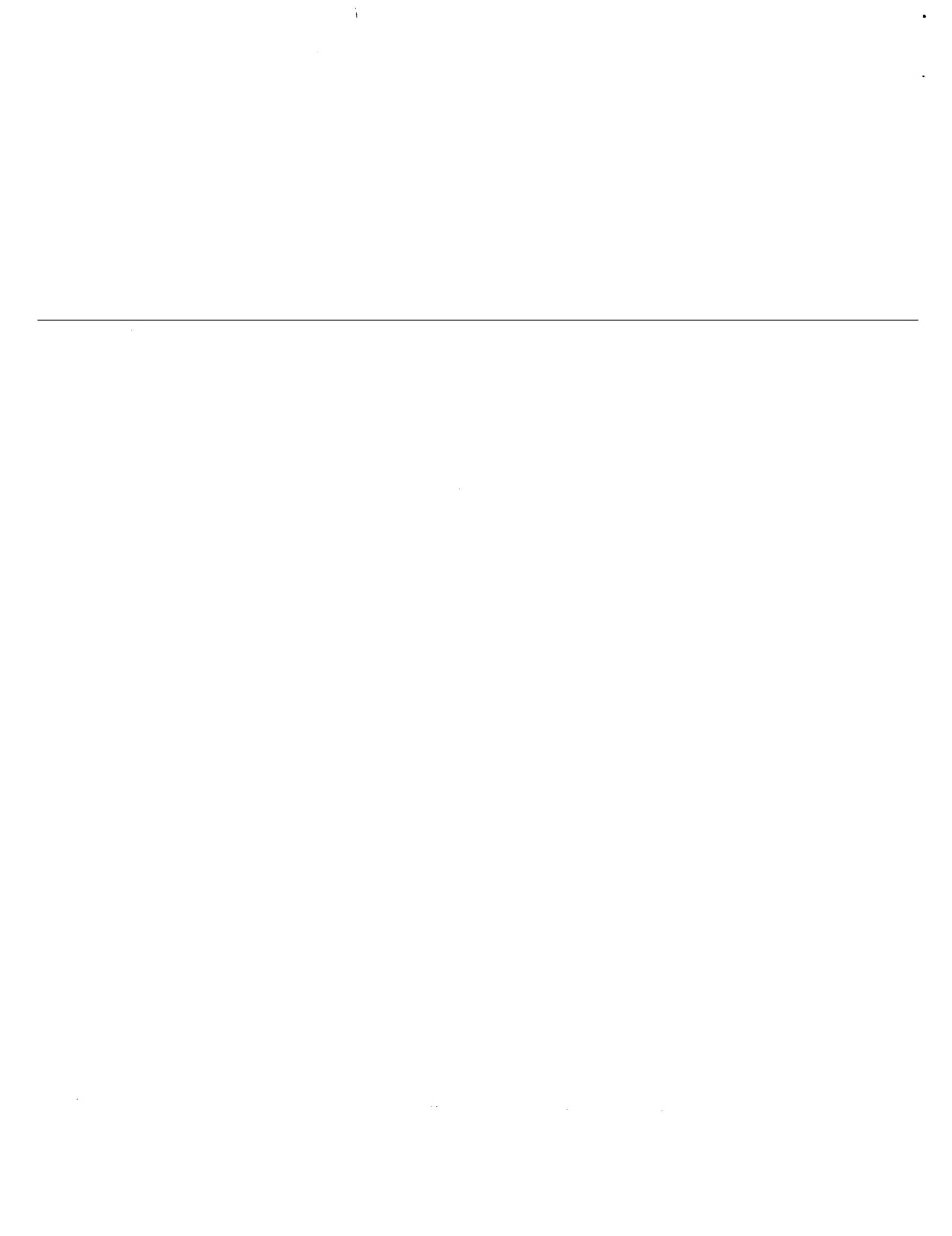
<input type="checkbox"/>	明細書 第	ページ、	出願時のもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書 第	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書 第	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書 第	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項、	出願時に提出されたもの PCT19条の規定に基づき補正されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第	ページ／図、	出願時に提出されたもの 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第	ページ／図、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第	ページ／図、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第	ページ／図、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/>	明細書 第	ページ
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項
<input type="checkbox"/>	図面 第	ページ／図

3. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかつたものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

4. 追加の意見(必要ならば)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲

請求の範囲

1 - 6

有

無

進歩性 (IS)

請求の範囲

請求の範囲

1 - 6

有

無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲

請求の範囲

1 - 6

有

無

2. 文献及び説明

文献1 : JP, 10-110093, A (日本パーカライジング株式会社),
28. 4月. 1998 (28. 04. 98)

文献2 : JP, 6-145559, A (日本パーカライジング株式会社),
24. 5月. 1994 (24. 05. 94)

請求の範囲1-6に係る潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物は、国際調査報告で引用された文献1により新規性を有しない。

文献1には、前記潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物に配合される水系ウレタン樹脂の平均分子量の範囲、前記水系ウレタン樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率の範囲、酸価の範囲については明記されてはいないが、水系ウレタン樹脂の原料等からみて、これらの点で、請求の範囲1-6に係る発明と文献1に記載の発明とを明確に区別することができない。

請求の範囲1-6に係る潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物は、国際調査報告で引用された文献2により新規性を有しない。

文献2には、前記潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物に配合される水系ウレタン樹脂の「ウレア結合の窒素/イソシアネートの反応に係わる窒素」の範囲、前記水系ウレタン樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率の範囲については明記されてはいないが、水系ウレタン樹脂の原料等からみて、これらの点で請求の範囲1-6に係る発明と文献2に記載の発明とを明確に区別することができない。

請求の範囲1-6潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物は、国際調査報告で引用された文献1乃至文献2により進歩性を有しない。

前記潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物に配合される水系ウレタン樹脂の平均分子量の範囲、前記水系ウレタン樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率の範囲、「ウレア結合の窒素/イソシアネートの反応に係わる窒素」の範囲及び酸価の範囲は、当業者が必要に応じて隨時最適化するものであり、特に本願請求の範囲1-6に記載されたものとしたことによって、予測できない優れた効果を奏するものであるとすることもできない。



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/07210	International filing date (<i>day/month/year</i>) 22 December 1999 (22.12.99)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 25 December 1998 (25.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 5/00, 175/04, 191/06, C10M 107/44, 109/00, 129/18, 125/26 // C10N 40:24		
Applicant NIHON PARKERIZING CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 April 2000 (21.04.00)	Date of completion of this report 25 December 2000 (25.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/JP99/07210

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

the international application as originally filed.

the description, pages _____, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages _____
 the claims, Nos. _____
 the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**PCT/JP99/07210****V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	YES
	Claims	1-6
Inventive step (IS)	Claims	YES
	Claims	1-6
Industrial applicability (IA)	Claims	YES
	Claims	NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 10-110093, A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98)

Document 2: JP, 6-145559, A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94)

The water-based metal surface treatment composition for forming a lubrication film of claims 1-6 does not appear to be novel in view of document 1 cited in the ISR.

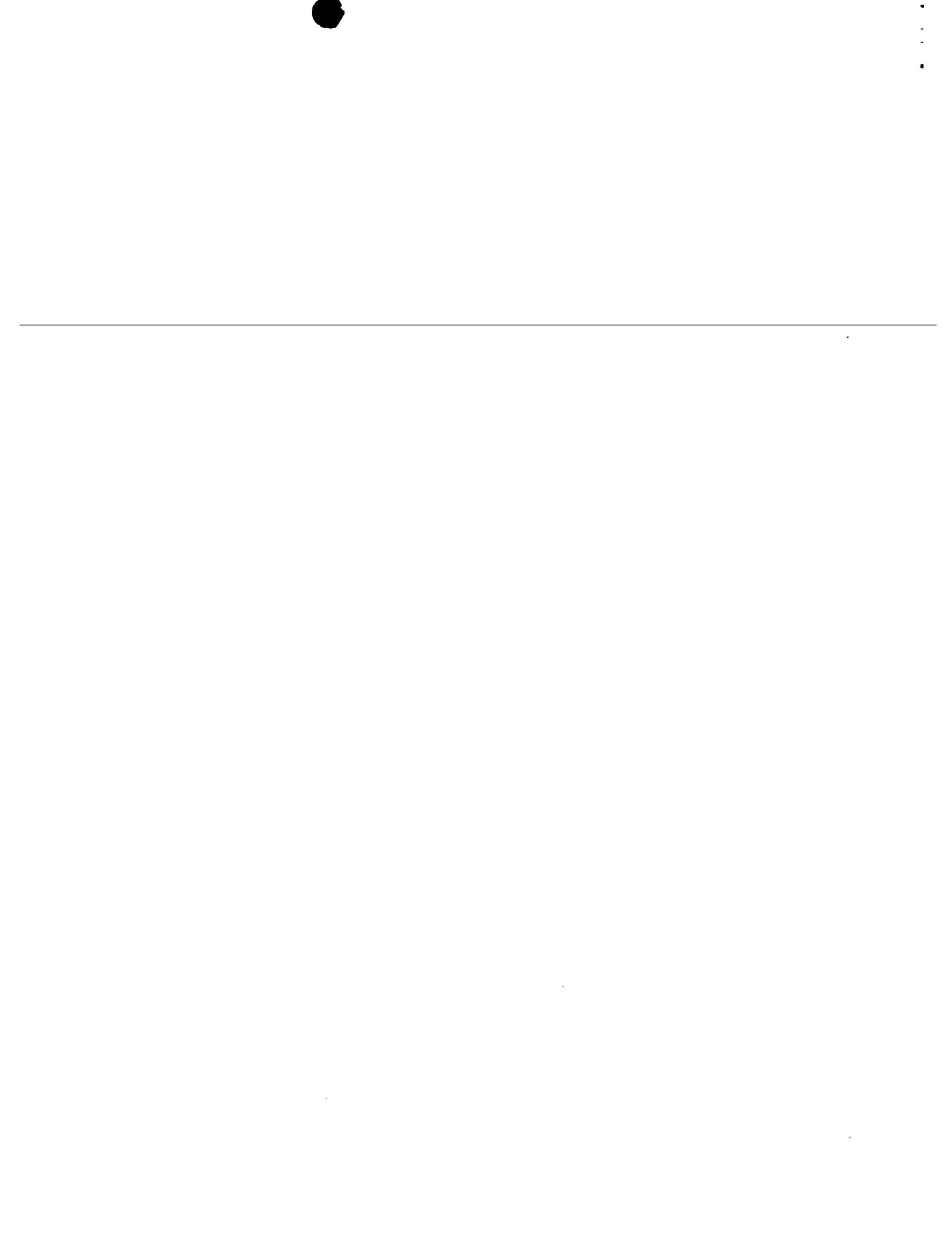
Document 1 does not specify the range of the average molecular weight of the water-based urethane resin added to the water-based metal surface treatment composition for forming a lubrication film, the range of the nitrogen content participating in the isocyanate reaction when the water-based urethane resin is synthesized, or the range of acid value. However, judging from, for example, the raw materials of the water-based urethane resin, the subject matters of claims 1-6 cannot be clearly distinguished from the invention described in document 1 in these matters.

The water-based metal surface treatment composition for forming a lubrication film of claims 1-6 does not appear to be novel in view of document 2 cited in the ISR.

Document 2 does not specify the range of "nitrogen atoms of urea bonds/nitrogen atoms participating in the isocyanate reaction" of the water-based urethane resin added to the water-based metal surface treatment composition for forming a lubrication film, or the range of the nitrogen content participating in the isocyanate reaction when the water-based urethane resin is synthesized. However, judging from, for example, the raw materials of the water-based urethane resin, the subject matters of claims 1-6 cannot be clearly distinguished from the invention described in document 2 in these matters.

The water-based metal surface treatment composition for forming a lubrication film of claims 1-6 does not appear to involve an inventive step in view of documents 1 and 2 cited in the ISR.

A person skilled in the art could have optimized, as required, the range of the average molecular weight of the water-based urethane resin added to the water-based metal surface treatment composition for forming a lubrication film, the range of the nitrogen content participating in the isocyanate reaction when the water-based urethane resin is synthesized, the range of "nitrogen atoms of urea bonds/nitrogen atoms participating in the isocyanate reaction" and the range of acid value, and so the constitution described in claims 1-6 of the present application is not considered to exhibit any unexpectedly excellent effect.



特許協力条約

E P



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
 [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/07210	国際出願日 (日.月.年)	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) 日本パーカライジング株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
 この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものと承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C09D5/00, C09D175/04, C09D191/06,
C10M107/44, C10M109/00, C10M129/18, C10M125/26
//C10N40:24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C09D1/00-C09D201/10, C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/14,
C08K1/00-C08K13/08, C08L1/00-C08L101/14,
C10M101/00-C10M177/00, C10N10:00-C10N80:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)
特許ファイル (PATOLIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 10-110093, A (日本パーカライジング株式会社), 28. 4月. 1998 (28. 04. 98), 特許請求の範囲、【0032】-【0042】&KR, 98-79719, A	1-6
X	J P, 6-145559, A (日本パーカライジング株式会社), 24. 5月. 1994 (24. 05. 94), 特許請求の範囲、【0012】-【0017】、【0023】、各実施例 (ファミリ一なし)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 03. 00

国際調査報告の発送日

11.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安藤 達也

4 V 9636

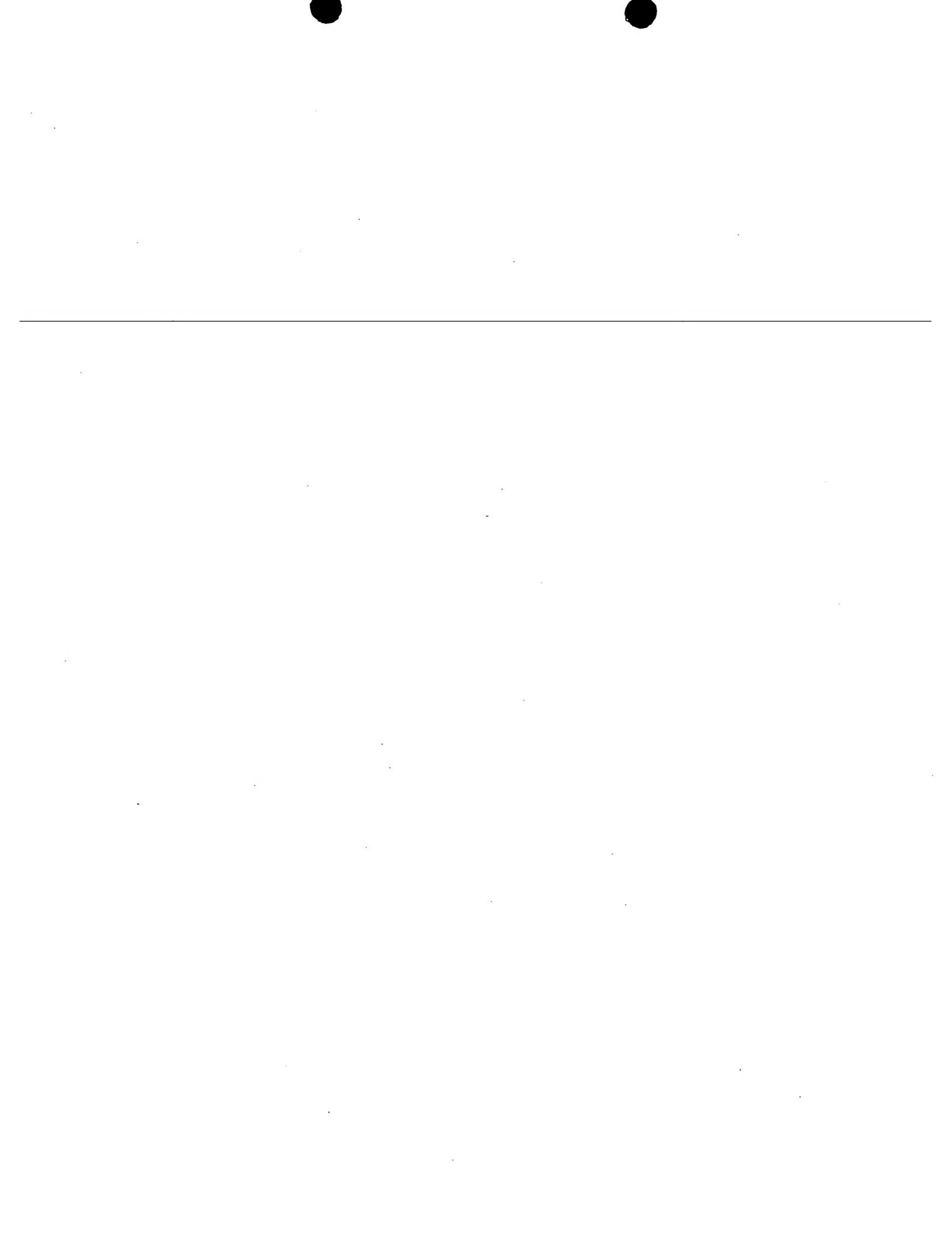
印

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	E P, 6 8 7 7 1 5, A 2 (大日本塗料株式会社), 2 0. 1 2 月. 1 9 9 5 (2 0. 1 2. 9 5), 文献全体 & J P, 7 - 3 3 1 1 7 1, A	1 - 6
A	J P, 7 - 2 4 2 8 3 3, A (日本パークリギング株式会社), 1 9. 9 月. 1 9 9 5 (1 9. 0 9. 9 5), 文献全体 (ファミリ ーなし)	1 - 6
A	J P, 6 - 2 9 2 8 5 9, A (株式会社神戸製鋼所), 2 1. 1 0 月. 1 9 9 4 (2 1. 1 0. 9 4), 特許請求の範囲、【0 0 0 7】、【0 0 1 1】 - 【0 0 1 7】、【0 0 2 4】 (ファミリーな し)	1 - 6



PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C09D 5/00, 175/04, 191/06, C10M 107/44, 109/00, 129/18, 125/26 // C10N 40:24	A1	(11) 国際公開番号 WO00/39224 (43) 国際公開日 2000年7月6日(06.07.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07210</p> <p>(22) 国際出願日 1999年12月22日(22.12.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/369004 1998年12月25日(25.12.98) JP</p> <p>(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） 日本パーカライジング株式会社 (NIHON PARKERIZING CO., LTD.)[JP/JP] 〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者；および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 木下康弘(KINOSHITA, Yasuhiro)[JP/JP] 森田良治(MORITA, Ryoji)[JP/JP] 〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 山本 忠(YAMAMOTO, Tadashi) 〒143-0023 東京都大田区山王2丁目1番8号 山王アーバンライフ520号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		
<p>(54) Title: WATER-BASED METAL SURFACE TREATMENT COMPOSITION FOR FORMING LUBRICATING FILM WITH EXCELLENT MARRING RESISTANCE</p> <p>(54) 発明の名称 耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物</p> <p>(57) Abstract A water-based metal surface treatment composition for forming a lubricating film with excellent marring resistance, characterized in that it comprises (a) a water-compatible urethane resin which contains bisphenol skeletons and carboxyl groups in the resin backbone and has an average molecular weight of 3,000 or higher and which has been synthesized through reaction of an isocyanate in which the content of nitrogen atoms participating in the isocyanate reaction is 2 to 13 wt.% and the ratio of nitrogen atoms participating in urea bond formation to the nitrogen atoms participating in the isocyanate reaction is 10/100 to 90/100, (b) a hardener, (c) silica, and (d) a polyolefin wax, and that the sum of the ingredients (a) and (b) is 50 to 95 wt.% based on the whole composition (e) on a solid basis, the amount of functional groups contained in the ingredient (b) is 0.10 to 1.00 equivalent to the carboxyl groups contained in the backbone of the ingredient (a), the amount of the ingredient (c) is 3 to 40 wt.% based on the composition (e) on a solid basis, and the amount of the ingredient (d) is 2 to 30 wt.% based on the composition (e) on a solid basis.</p>		

(a) 樹脂骨格中にビスフェノール骨格とカルボキシル基を含有し、かつ、平均分子量が300以上の中系ウレタン樹脂で該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率が2~13重量%の範囲であり、かつ、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素元素中のウレア結合に係る窒素元素の比であるウレア結合の窒素/イソシアネートの反応に係わる窒素が10/100~90/100の範囲にある中系ウレタン樹脂と、(b) 硬化剤と、(c) シリカと、(d) ポリオレフィンワックスとを含有し、かつ、全固形分重量(e)に対する(a)+(b)の固形分重量%が50~95%、(a)の骨格中に含まれるカルボキシル基の当量に対する(b)中の官能基の当量比が0.10~1.00、(e)に対する(c)の固形分重量%が3~40%、および(e)に対する(d)の固形分重量%が2~30%であることを特徴とする耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードーン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スウェーデン
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴースラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物

技術分野

本発明は、耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物に関する。

背景技術

従来、冷延鋼板または亜鉛系めっき鋼板は、例えば家電、自動車、建材などの加工組立メーカーで多用されているが、少なからずプレス成形等の成形加工が行われた後、塗装組立が行われている。しかしながら、素材によっては成形加工が不十分なものもあり、成形加工の工程で、プレス油に代表される潤滑剤を塗布し、目的とする成形加工性を達成している。ただし、その後塗装組立を行う場合は、塗布した潤滑剤が脱脂工程で除去できるものを使用しなければならない。

このため、近年、省工程化、コスト低減、作業環境改善の目的で、プレス油を使用せずに予めワックス系の潤滑剤を板表面に塗布した鋼板が製造されている。しかしながら、ワックス系潤滑剤は、次工程の脱脂工程での除去が必要であり、プレス油の場合よりプレス環境は改善されるが良好であるとは言えない。このため、さらに適切な潤滑面を有した機能性表面処理鋼板が開発されている。この鋼板は、潤滑性の良好な有機樹脂を主成分とする組成物の薄膜が塗布されたもので、プレス油などの潤滑剤の塗布を必要とせず成形加工が可能で、かつその後の脱脂工程および塗装下地処理を必要としない表面処理鋼板である。

この機能性表面処理鋼板にかかるる従来の技術として、(1)特開昭61-231177号、特開昭61-279687号、特開昭62-33781

号、(2)特開昭62-289274号、(3)特開昭60-103185号、(4)特公平6-92567号、(5)特公平6-104799号、(6)特開平6-292859号の公報に開示されている技術があるので、以下に概説する。

(1)の各公報に開示された技術は、一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{COOR}_2$ で表される单量体と α 、 β 不飽和カルボン酸单量体とこれらと共重合可能な单量体からなる乳化重合体にシランカップリング剤及び／又はチタンカップリング剤、クロム酸塩、シリカゾル、微粒子有色顔料及び固体潤滑剤を含有する皮膜が鋼板表面上に形成されていることを特徴とする表面処理鋼板に関するものである。このようにして得られた皮膜は、折り曲げ加工や張り出し加工等比較的軽度の加工に対しては有効であるが、プレス成形に代表される絞り加工やしごき加工等の強加工時には摺動面が 100°C 以上になり、樹脂皮膜層が剥離しやすくなり、樹脂剥離粉が金型、プレス成形品表面に付着して、加工後の外観を損なうという問題がある。

(2)に開示された公報は、亜鉛系めっき鋼板上にウレタン系樹脂及び二酸化珪素の複合物質又は混合物質を主成分とする皮膜層を設けたことを特徴とするものである。ここで、ウレタン系樹脂とはウレタン樹脂と他の樹脂（エポキシ、アクリル、フェノール等）との混合物を表す。このようにして得られた皮膜は、低速摺動成形 (10 mm/sec 以下) 対しては有効であるが、プレス成形等の高速摺動成形 (500 mm/sec 前後) では皮膜剥離が生じるため、目標とした高潤滑性は達成できなかった。

(3)に開示された公報は、亜鉛又は亜鉛系めっき鋼板上に特定のクロメート層を設け、さらにその上に複合リン酸アルミ、クロム酸塩系の防錆顔料、ポリオレフィンワックス、ニ硫化モリブデン、シリコーン樹脂、末端アミノ化ウレタン変性エポキシ樹脂からなる複合クロメート皮膜を形成させることを特徴とする二層クロメート処理鋼板に関するものである。この皮膜は自己架橋型の末端アミノ化ウレタン変性エポキシ樹脂を使用しているため、架橋

剤がなくても比較的安定した性能を得ることができるが、目標とした性能レベルには達しなかった。

(4) に開示された公報は、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂から選ばれる樹脂と硬化剤成分であるアミノ樹脂又はポリイソシアネートからなる樹脂組成物に導電性物質、クロム化合物及び潤滑性物質を配合してなることを特徴とするものである。このようにして得られた皮膜では、皮膜自身の耐摩耗性が十分でないため、目的とした高速摺動時の耐傷つき性を達成することはできなかった。

(5) に開示された公報は、ポリエステル樹脂と架橋剤に平均分子量 200 0 ~ 800 0 のポリエチレン系ワックスを含有する皮膜を鋼板表面上に形成させることを特徴とするものである。このようにして得られた皮膜は、皮膜自身の加水分解性が十分でないため、目標とした性能レベル（耐食性、塗装密着性）を達成することができなかった。

(6) に開示された公報は、分子内に活性水素を有するウレタン系樹脂、常温架橋型エポキシ系樹脂、球形ポリエチレンワックス及び鎖状コロイダルシリカを含有する皮膜を鋼板表面上に形成させることを特徴とするものである。この皮膜に使用されるウレタン樹脂には規定がなく、できた皮膜の性能が目標とした性能レベルに達し得ないものが数多く見られた。

従って、現状では強加工時の耐傷つき性が良好で、かつ、耐食性、塗装密着性も優れた水系塗料組成物は得られていないのである。

発明の開示

本発明はこれらの従来技術の抱える前記問題点を解決するためのものであり、強加工時の耐傷つき性を有し、かつ、耐食性、塗装密着性に優れた高機能性表面処理板の水系潤滑性塗料組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、従来技術の抱える上記問題点を解決すべく鋭意検討を重ね

た結果、特定構造の水系ウレタン樹脂と硬化剤とシリカとポリオレフィンワックスとを含む水系金属表面処理組成物を用いるのが好ましいことを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、(a)樹脂骨格中にビスフェノール骨格とカルボキシル基を含有し、かつ、平均分子量が300以上の中系ウレタン樹脂で、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率が2～13重量%の範囲であり、かつ、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素元素中のウレア結合に係る窒素元素の比であるウレア結合の窒素/イソシアネートの反応に係わる窒素が10/100～90/100の範囲にある水系ウレタン樹脂と、(b)硬化剤と、(c)シリカと、(d)ポリオレフィンワックスとを含有し、かつ、全固形分重量(e)に対する(a)+(b)の固形分重量%が50～95%、(a)の骨格中に含まれるカルボキシル基の当量に対する(b)中の官能基の当量比が0.10～1.00、(e)に対する(c)の固形分重量%が3～40%、および(e)に対する(d)の固形分重量%が2～30%であることを特徴とする耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物を提供する。

本発明の水系ウレタン樹脂の窒素含有率は、より好ましくは5～10重量%の範囲である。本発明の表面処理組成物において、前記硬化剤は、エポキシ基又はイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有していることが好ましい。本発明の表面処理組成物において、前記水系ウレタン樹脂中のカルボキシル基の量が、該樹脂固形分当たりの酸価換算で10～50のものが好ましい。本発明の表面処理組成物において、前記ポリオレフィンワックスのケン化価が30以下又は0であり、かつ、分岐構造のものが好ましい。本発明の表面処理組成物において、前記ポリオレフィンワックスの平均粒径は0.1～7.0μmが好ましい。

以下に本発明の内容を詳しく説明する。

本発明の第1の特徴は、ベース樹脂として適切な種類の樹脂を一定重量比

で配合せることにある。樹脂としては、密着性、伸び、せん断強度、耐食性、耐摩耗性、耐薬品性のバランスのとれた成分にする必要がある。これらの性能を満足するためには、本発明の樹脂の使用が好ましい。本発明者らは、すでにウレタン樹脂とエポキシ樹脂を配合しつつ特定のワックスを配合することにより強度の加工性と耐食性を得ることを達成していたが、さらに鋭意研究の結果、ウレタン樹脂の構造を特定することにより、特に優れた性能を発揮することを見出した。

高加工性と高耐食性を達成するためには、塗膜の強度と伸びのバランスが取れていることが重要である。平均分子量が3000以上のウレタン樹脂と、硬化剤とを使用することで、低分子量同士の樹脂の架橋によって生成した皮膜よりも基本的な物性を制御し易く、かつ、乾燥皮膜重量で0.3～5.0 g/m²の薄膜でも、均一な物性が得られ易いことを見出した。なお、低分子量のウレタン樹脂とは、各種イソシアネート系の硬化剤を含むものをいう。

本発明の表面処理組成物に使用する水系ウレタン樹脂の骨格となるビスフェノール骨格としては、メチレンビスフェノール、エチリデンビスフェノール、ブチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール、及びこれらのアルキレンオキサイド（プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）付加物、あるいはビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂と有機アミンとの反応によって得られるエポキシ変性ポリオールが挙げられる。この骨格を樹脂中に取り込むことにより、耐食性、密着性等が大幅に改善される。なお、アルキレンオキサイドの付加モル数に関しては特に限定するものではないが、0もしくは10以下が好ましい。10を越える場合は、グリコールの分子量が大きくなりすぎるため、得られる樹脂皮膜の親水性が強くなり、耐食性や塗装密着性が低下する。また、有機アミンとしては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、及びメチルエタノールアミンが挙げられる。

また、本発明で使用される水系ウレタン樹脂には、ビスフェノール骨格を有するポリオールの他にポリエステルポリオール化合物及びポリエーテルポリオールを骨格として併用してもよい。ポリエステルポリオールの化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリッコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子量のポリオールとコハク酸、グルタミン酸、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、等の多塩基酸との反応によって得られる末端に水酸基を有するポリエステル化合物が挙げられる。また、ポリエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子量のポリオールのエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド高付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン／プロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリブタジエンポリオール等が挙げられる。

本発明で使用する水系ウレタン樹脂は骨格中にカルボキシル基を含有していることが特徴である。カルボキシル基等の親水基を含有しない他のウレタン樹脂は親水性が不十分であるため、水系化することが出来ない。カルボキシル基を導入せずに水系化する方法としてスルホン酸塩を側鎖に導入する方法が知られているが、この方法ではスルホン酸塩の親水性が強すぎるために得られる皮膜の耐水性が低下する。また、乳化剤を使用して強制的に水系化

する方法も知られているが、使用する活性剤は一般的に親水性が強いために得られる皮膜の耐水性が低下する。このため、樹脂骨格中にカルボキシル基を含有させ、これをアンモニア、トリエチルアミン等のアルカリで中和して自己乳化させる方法が好ましい。カルボキシル基の量は、ウレタン樹脂固形分当たりの酸価換算で 10～50 の範囲にあることが適切である。この酸価が 10 未満の場合、密着性が不十分で加工性及び耐食性が劣る。一方、酸価が 50 を越える場合、耐水性、耐アルカリ性が劣るため耐食性が低下する。なお、水系ウレタン樹脂にカルボキシル基の導入方法については特に規定するものではないが、一般的にジメチロールアルカン酸（例えば、2, 2-ジメチロールプロビオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等）が使用されるケースが多い。

本発明に使用される水系ウレタン樹脂は、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率が 2～13 重量% の範囲であることが特徴である。より好ましくは 5～10 重量% の範囲である。窒素含有率が 2 重量% 未満である場合は、水系ウレタン樹脂中のイソシアネートとの反応に係わる結合の濃度が低下するため、ウレタン樹脂特有の優れた耐摩耗性が低下する。一方、窒素含有率が 13 重量% を越える場合は、水系ウレタン樹脂中のイソシアネートとの反応に係わる結合の濃度が高くなり過ぎて、得られる皮膜が脆くなり、素材の塑性変形による伸びに追随しきれなくなり、皮膜が損傷して耐食性や塗装密着性が低下する。

また、本発明に使用される水系ウレタン樹脂のもうひとつの大きな特徴として、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素元素中のウレア結合に係わる窒素元素の比であるウレア結合の窒素／イソシアネートの反応に係わる窒素が 10 / 100～90 / 100 の範囲にあることが挙げられる。より好ましくは 40 / 100～80 / 100 の範囲である。該比率が 10 / 100 未満である場合は、高速摺動時すなわち高温での抗張力が不十分であるために皮膜剥離を伴い、耐傷つき性が低下する。一方、該比率が 90 / 1

00を超える場合は、皮膜が硬過ぎて素材の塑性変形による伸びに追随しきれなくなり、皮膜が損傷して耐食性や塗装密着性が低下する。なお、ウレア結合を樹脂骨格中に導入する方法としては、ウレタンプレポリマー合成時にイソシアネート基とアミノ基とを反応させる方法、末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと水とを反応させる方法などが知られているが、本発明では特に限定するものではない。ここで、使用されるアミノ基を有する化合物としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピレラジン、2-メチルピレラジン、イソホロンジアミン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸、ジヒドラジド、及びフタル酸、ジヒドラジド等が挙げられる。なお、本発明に用いる水系ウレタン樹脂成分は、結果的にウレア結合の窒素／イソシアネートの反応に係わる窒素の比が10／100～90／100の範囲であれば、所定の分子量で樹脂骨格中にビスフェノール骨格とカルボキシル基を有する2種以上の樹脂原料を使用してもかまわない。

水系ウレタン樹脂に硬化剤を併用しない場合は、架橋が不十分となり耐食性及び耐溶剤性が劣るので、本発明では硬化剤を配合している。硬化剤としては、エポキシ系化合物、オキサゾリン系化合物、アジリジン系化合物、イソシアネート化合物等が使用できる。しかし、より優れた耐食性と耐溶剤性を得るためにには硬化剤として水分散型もしくは水溶性のエポキシ樹脂又はイソシアネート化合物を用いることがより好ましい。他の硬化剤は、アクリルあるいはエステル等の成分を骨格としている場合が多く、得られる皮膜物性が前記成分の影響を受けるため、耐食性や塗装密着性が低下する場合があるので好ましくない。例えば硬化剤としてエポキシ樹脂を用いると、末端のエポキシ基が反応性に富んでいため架橋反応が容易となる。また、イソシアネート化合物を用いると、末端のイソシアネート基が反応することにより分子中の架橋密度が上がり、この結果、引っ張り強度、耐溶剤性、耐熱性

等が向上するものと考えられる。これらの硬化剤の中では、特に、ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂が好適である。

硬化剤の配合量は、水系ウレタン樹脂の骨格中に含まれるカルボキシル基に対する硬化剤中の官能基の割合が 0.10 ~ 1.00 とするのが好ましい。より好ましくは、0.30 ~ 1.00 である。この割合が 0.10 未満では硬化剤の配合効果が乏しく、1.00 を超える量では本発明の樹脂の特性を十分に発揮することができず、また、水系ウレタン樹脂と未反応である架橋剤が残存して可塑剤的役割をするため、耐食性及び耐溶剤性が低下する。

硬化剤の全固形分重量に対する固形分重量%は 30% 以下で有ることが好ましい。30% を超える量を配合すると、水系ウレタン樹脂本来の性能を引き出すことができず、耐食性、塗装密着性等の性能が低下する。なお、プレス成形に代表される絞り加工やしごき加工等の強加工時には摺動面が 100°C 以上になるため、架橋後の皮膜の T_g として 40 ~ 150°C の範囲になるものを使用することが好ましい。架橋後の皮膜の T_g が 40°C 未満では、高速摺動時すなわち高温での抗張力が不十分であるために皮膜剥離を伴い、耐傷つき性が低下する。一方、架橋後の皮膜の T_g が 150°C 以上では、皮膜が硬くなり過ぎて素材の塑性変形による伸びに追随しきれなくなり、皮膜が損傷して耐食性や塗装密着性が低下するものである。

本発明の水系塗料組成物においては、全固形分重量 (e) に対する (a) + (b) の固形分重量% は 50 ~ 95% とするのが好ましい。より好ましくは 55 ~ 75% である。50% 未満ではバインダー効果が不十分なため目的とする耐食性が得られない。また、95% を越える場合も目的とする耐食性及び耐傷つき性が得られない。

次に、本発明の水系金属表面処理組成物は、耐食性の向上のためシリカ (SiO₂) を全固形分重量% に対して 3 ~ 40% 配合している。より好ましくは 10 ~ 30% である。全固形分重量に対するシリカの固形分重量% が 3% 未満では耐食性の向上効果が小さく、40% を超える量では、樹脂のバインダ

一効果が小さくなり耐食性が低下する。また、シリカの粒径については、3～30nmが適切である。平均粒径が3nm未満または30nmを越える場合には、目的とした耐食性及び塗装密着性を得ることができない。なお、シリカの種類としては、液相コロイダルシリカ及び気相シリカがあるが、本発明においては特に限定するものではない。

一般的に金属表面処理組成物に潤滑添加物を添加すると潤滑性能は向上するが、従来から潤滑成分として使用されている黒鉛やニ硫化モリブデン等の潤滑剤では、環境保全及び工程短縮化による成形加工後の脱脂工程の省略等の問題点を解決することはできない。このため、本発明では潤滑成分として、水系塗料組成物の全固形分重量(e)に対して2～30重量%含有することが好ましい。より好ましくは10～25重量%である。また、前記ポリオレフィンワックスはケン化価が0又は30以下のもので、かつ、分岐構造のものが好ましい。ポリオレフィンワックスの配合量が、2重量%未満では成形加工性向上効果が小さく、30重量%を超える量では、成形加工時にプレス装置やその周辺にワックスが飛散するため、作業環境上好ましくなく、耐食性も低下する。ワックスのケン化価が30を越える場合は、極性が大きく樹脂に相溶し易いため、成膜時に樹脂表面に存在し難くなるため、高度な加工性能レベルが必要である場合には適切とはいえない。より好ましいのは樹脂との相溶性のより小さいエステル結合を持たないケン化価が0のワックスである。また、ワックスの平均粒径は、0.1～7.0μmが好ましい。平均粒径が0.1μm未満の場合は加工性が不十分である。7.0μmを超える場合は、固体化したワックスの分布が不均一となるため好ましくない。又、ワックスの融点としては、110～160°Cのものが好ましい。プレス成形時には板表面の温度が100°C以上に達するため、ワックスの融点が110°C未満では十分な潤滑性を得ることができず、逆に、ワックスの融点が160°Cを越えると成形加工時にワックスの持つ潤滑性が発揮されない。ワックスの粒子の形状トシテハ、真球状のものが高度の加工性を得るためによ

り好ましい。

なお、本発明の表面処理組成物中には、被塗面に均一な皮膜を得るためには濡性向上剤と呼ばれる界面活性剤や増粘剤、溶接性の向上のための導電性物質、意匠性向上のための着色顔料等を添加することもできる。

本発明の水系金属表面処理組成物を塗布する素材としては、冷延鋼板、亜鉛系めっき鋼板またはステンレス鋼板が挙げられる。また、耐食性を向上させるために下地処理を行うのが好ましい。この下地処理としては公知のクロメート処理またはリン酸塩処理が適切である。これらの下地皮膜の上に当該表面処理組成物を塗布乾燥して、耐傷つき性、耐食性、耐溶剤性等の性能を加味し、0.3～5.0 g/m²の皮膜を形成させるのが好ましい。塗布方法としては、ロールコーティング法、浸漬法、静電塗布法等があるが、本発明では特に限定するものではない。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を比較例とともに挙げ、本発明を具体的に説明する。

1、試験片の作成

(1-1) 供試材

下記に示した市販の素材を供試材として使用した。

両面電気亜鉛めっき鋼板（EG）：板厚=0.8 mm

目付け量=20/20 (g/m²)

冷延鋼板（SPCC） : SPCC材、板厚=0.8 mm

(1-2) 脱脂処理

供試材をシリケート系アルカリ脱脂剤のファインクリーナー4336

(商標：日本パーカライジング（株）製)で脱脂処理した。（濃度=20 g
/l、温度=60°C、2分スプレー)

(1-3-1) 下地クロメート処理

EG材のクロメート皮膜形成は、ジンクロム3367（商標：日本パーカ

ライジング（株）製）でスプレー処理（浴温度 = 50 °C、時間 = 10 秒）を行い、水洗後 220 °C の雰囲気温度（鋼板到達板温 = 100 °C）で 10 秒間乾燥した。クロム付着量は 50 mg/m²である。

（1-3-2）下地リン酸亜鉛処理

リン酸亜鉛皮膜形成は、パルボンド L 3020（商標：日本パーカライジング（株）製）で浸漬処理（浴温度 = 45 °C、時間 = 2 分）を行い、水洗後風乾した。皮膜重量は 2.0 g/m²である。

（1-4）水系金属表面処理組成物の塗布

表-2 に示す水系金属表面処理組成物をパーコーターで塗布し、320 °C の雰囲気温度（鋼板到達板温 = 160 °C）で 15 秒間乾燥した。（目標付着量 = 1.0 g/m²）

2. 塗装板性能試験

（2-1）耐食性

JIS-Z 2731 による塩水噴霧試験を 400 時間行い、白錆発生状況を観察した。

[評価基準]

◎ = 錆発生が全面積の 3 %未満

○ = 錆発生が全面積の 3 %以上 10 %未満

△ = 錆発生が全面積の 10 %以上 30 %未満

× = 錆発生が全面積の 30 %以上

（2-2）加工後耐食性

100 mm φ の直径のブランク板を使用し、ポンチ径 = 50 mm φ、しづわ押さえ圧 1 Ton、深絞り速度 30 m/分の条件で高速円筒深絞り試験を実施した。この時の絞り比は 2.00 である。

[評価基準]

◎ = 錆発生が全面積の 3 %未満

○ = 錆発生が全面積の 3 %以上 10 %未満

△=鋸発生が全面積の10%以上で性能劣化なし

×=鋸発生が全面積の10%以上で性能劣化あり

(2-3) 高速耐傷つき性

115mm ϕ の直径のブランク板を使用し、ポンチ径=50mm ϕ 、ダイス径52mm ϕ 、しわ押さえ圧1Ton、深絞り速度30m/分の条件下で高速円筒深絞り試験を実施した。この時の絞り比は2.30である。

[評価基準]

◎=絞り比=2.40まで絞り抜け、外観良好

○=絞り比=2.40まで絞り抜け、外観不良

△=絞り比=2.35まで絞り抜け

×=絞り比=2.30まで絞り抜け

(2-4) 低速耐傷つき性

試験板を30mm幅に切断し、先端半径0.5mm、成形高さ4mm、圧着荷重0.5Ton、引き抜き速度240mm/minでドロービード試験を行い、その外観を評価した。

[評価基準]

◎=皮膜損傷無し

○=皮膜損傷部分が全体の摺動部分の5%未満

△=皮膜損傷部分が全体の摺動部分の5%以上、20%未満

×=皮膜損傷部分が全体の摺動部分の20%以上

(2-5) 塗装密着性

メラミンアルキッド系塗料（商標：アラミック#1000、関西ペイント（株）製）を焼きつけ乾燥後の膜厚が25μmになるように塗布して125°Cで20分間焼き付け、24時間後に沸騰水に2時間浸漬し、さらに24時間後に評価を行った。塗料密着評価方法はJIS-K5400により描画、ゴバン目エリクセン、衝撃の各試験を行い、これらの総合評価により評価した。

[評価基準]

◎ = 塗膜剥離面積、 0 %

○ = 塗膜剥離面積、 0 ~ 1 %

△ = 塗膜剥離面積、 1 ~ 10 %

× = 塗膜剥離面積、 10 %以上

3. 試験結果

表-1に水系金属表面処理組成物の成分一覧、表-2に水系金属表面処理組成物の水準一覧、を示し、実施例と比較例を説明する。

表-3の実施例1~10は亜鉛系めっき鋼板にクロメート処理、冷延鋼板にリン酸塩処理を行った後に、本発明の水系金属表面処理組成物（表-2のNo. 1~9）を塗布後乾燥して皮膜を形成させたものである。耐食性、加工部耐食性、耐傷つき性、塗装密着性の各性能がいずれも良好である。一方、本発明とは異なる表-2のNo. 10~20の水系金属表面処理組成物を用いた比較例11~22では、耐食性、加工部耐食性、耐傷つき性、塗装密着性とも劣っている。

産業上の利用可能性

本発明の水系金属表面処理組成物を亜鉛めっき鋼板等の表面に塗布することにより、強加工時の耐傷つき性、塗装密着性の優れた皮膜が得られるのである。

表 - 1 . 水系金属表面処理組成物の成分一覧

1 - 1) 水系ウレタン樹脂

	A	B	C
平均分子量	30000	50000	10000
%1 塗素含有率	7. 6 %	6. 3 %	5. 2 %
%2 ウレア結合 / 塗素	50/100	70/100	20/100
ポリオール	エーテル系 ビスフェノールA 1,6-ヘキサンジオール	エステル系 1,6-ヘキサンジオール + イソフタル酸 アシビン酸	PTMG + ビスフェノールA + コハク酸
固体分換算の酸価	16	20	40
固体分濃度	35 %	30 %	32 %
%3 請求範囲	○	○	○

	D	E	F
平均分子量	2500	10000	20000
窒素含有率 ^{※1}	4.5%	15.0%	1.0%
ウレア結合／窒素 ^{※2}	40/100	80/100	55/100
ボリオール	エーテル系	ビスフェノールA + ジエチレンクリコール	ビスフェノールA
	エステル系	ジエチレンクリコール+ アシビン酸	P T M G + アシビン酸
固体分換算の酸価	40	30	22
固体分濃度	32%	37%	35%
請求範囲 ^{※3}	×(分子量)	×(窒素含有率)	×(窒素含有率)

	G	H	I	
平均分子量	10000	20000	50000	
※1 窒素含有率	4.0%	10.0%	8.2%	
※2 ウレア結合／窒素	4/100	95/100	55/100	
ポリオール	エーテル系 エステル系	ビスフェノールA 1,6-ヘキサンジオール+ イソフタル酸	ビスフェノールA 1,4-フタノンジオール+ アシヒニ酸	※4 PTMG ³
固体分換算の酸価	28	14	20	
固体分濃度	37%	35%	30%	
※3 請求範囲	×(ウレア結合比)	×(ウレア結合比)	×(ビスフェノール無)	

	*5 J	K	L (A/E=1/1)
平均分子量	40000	10000	20000
*1 窒素含有率	6.2%	9.5%	11.8%
*2 ウレア結合／窒素	30/100	40/100	27/100
ボリオル	エーテル系 トリメチロールプロパン	ヒスフェノールA + ヒスフェノールA	ヒスフェノールA
	エステル系 アシヒツク酸	1,6-ヘキサンジオール + 水添ヒスフェノールA	1,6-ヘキサンジオール + イソクル酸
圆形分換算の酸価	0	70	22
圆形分濃度	3.2%	3.8%	3.6%
*3 請求範囲	×(酸価)	×(酸価)	○

*1：樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素元素の水系ウレタン樹脂に対する割合

*2：水系ウレタン樹脂中のウレア結合に係わる窒素元素／水系ウレタン樹脂の窒素元素

*3：本発明に使用できる水系ウレタン樹脂は○印、本発明に適していない水系ウレタン樹脂には×印で示し、その理由を（ ）内に記載した。

*4：分子量1,000のボリテトラメチレングリコール

*5：水分散できなかった。

1 - 2) 硬化剤

	a	b	c
官能基の種類	エポキシ基	イソシアネート基	オキサゾリン環
官能基当量 ^{※6}	200	200	1100
固形分濃度	50%	20%	40%
請求範囲 ^{※7}	○	○	△

※6：官能基当量 = 固形分濃度 / 有効官能基数

※7：請求項3を満たす硬化剤を○印、請求項1のみを満たす硬化剤を△印で示した。

1 - 3) シリカ

	ア	イ	ウ
タイプ	液相コロイド	気相シリカ	液相コロイド
平均粒径	20nm	12nm	40nm
分散液固形分濃度	20%	20%	20%

上記シリカは、すべて請求範囲を満たしている。

1 - 4) ポリオレフィンワックス

	1	2	3
タイプ	低密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン	低密度ポリエチレン
ケン化値	0	10	40
平均粒径	2.0 μm	10.0 μm	1.0 μm
融点	115 °C	132 °C	112 °C
固形分濃度	40 %	40 %	35 %
*8 請求範囲	○	△ (粒径)	△ (けん化値)

*8 : 請求項 5 および 6 を満たしているポリオレフィンワックスには○印、
 請求項 1 は満たしているが、請求項 5 または 6 を満たしていない
 ポリオレフィンワックスには△印で示し、その理由を () 内に記載

表-2. 水系金属表面処理組成物の水準

2-1) 実施例の組成

		水系金属表面処理組成物の固形分組成 *8				
		ベース樹脂			シリカ (c)	ホリ オレフィン ワックス (d)
		ウレタン (a)	架橋剤 (b)	架橋剤の配合比 (a)+(b) (e)		
実 施 例	1	A(57)	a(3)	60	0.93	ア(25) 1(15)
	2	B(56)	a(4)	60	1.00	ア(25) 1(15)
	3	C(62)	a(8)	70	0.91	ア(15) 1(15)
	4	A(68)	b(2)	70	0.53	ア(15) 1(15)
	5	A(52)	c(8)	60	0.56	ア(25) 1(15)
	6	A(64)	a(1)	65	0.28	イ(20) 1(15)
	7	C(44)	c(26)	70	0.84	ウ(15) 1(15)
	8	A(62)	a(3)	65	0.85	ア(20) 2(15)
	9	A(58)	a(2)	60	0.62	ア(25) 3(15)
	10	L(58)	a(2)	60	0.46	ア(25) 1(15)
比 較 例	11	D(53)	a(7)	60	0.93	ア(25) 1(15)
	12	E(56)	b(4)	60	0.69	ア(25) 1(15)
	13	F(68)	a(2)	70	0.39	ア(15) 1(15)
	14	G(67)	b(3)	70	0.47	ア(15) 1(15)
	15	H(63)	a(2)	65	0.65	イ(20) 1(15)
	16	I(68)	b(2)	70	0.60	ア(15) 1(15)
	17	K(52)	a(13)	65	1.00	ア(20) 1(15)
	18	A(60)	-	60	0	ウ(25) 1(15)
	19	B(58)	a(7)	65	1.62	ア(20) 2(15)
	20	A(79)	a(4)	83	0.89	ア(2) 3(15)
	21	A(48)	a(2)	50	0.74	ア(45) 1(5)
	22	A(75)	a(4)	79	0.94	イ(20) 1(1)
	23	A(48)	a(2)	50	0.74	ウ(15) 1(35)

*8 : () の数値は、全固形分 (e) に対する配合固形分重量%

*9 : 水系ウレタン樹脂中のカルボキシル基に対する架橋剤中の官能基の割合

表 - 3 . 性能一覧表

		素材	下地		水系組成物		塗布板性能				
			種類	付着量 (g/m ²)	種類	付着量 (g/m ²)	耐食性	加工部耐食性	高速耐傷性	低速耐傷性	塗装密着性
本	1	E G	クロメート	0.05	1	1.0	◎	◎	◎	◎	◎
	2	↑	↑	↑	2	↑	◎	◎	◎	◎	◎
	3	↑	↑	↑	3	↑	◎	◎	○	◎	◎
発明	4	↑	↑	↑	4	↑	◎	◎	◎	◎	◎
	5	↑	↑	↑	5	↑	◎	◎	◎	◎	◎
	6	↑	↑	↑	6	↑	◎	◎	◎	◎	◎
	7	↑	↑	↑	7	↑	◎	○	○	◎	○
	8	↑	↑	↑	8	↑	◎	◎	◎	◎	◎
	9	↑	↑	↑	9	↑	◎	◎	◎	◎	○
	10	↑	↑	↑	10	↑	◎	◎	○	◎	○
	11	↑	↑	↑	1	0.5	○	○	○	○	◎
	12	↑	↑	↑	↑	3.0	◎	◎	◎	◎	◎
	13	SPCC	リソ酸塩	2.00	1	1.0	◎	◎	◎	◎	◎
比較例	14	E G	クロメート	0.05	11	↑	△	×	×	×	×
	15	↑	↑	↑	12	↑	△	×	×	△	×
	16	↑	↑	↑	13	↑	△	×	×	○	×
	17	↑	↑	↑	14	↑	△	△	△	△	△
	18	↑	↑	↑	15	↑	×	×	×	×	×
	19	↑	↑	↑	16	↑	△	×	×	△	△
	20	↑	↑	↑	17	↑	△	×	×	×	×
	21	↑	↑	↑	18	↑	×	×	×	×	×
	22	↑	↑	↑	19	↑	△	△	×	×	△
	23	↑	↑	↑	20	↑	×	×	×	×	△
	24	↑	↑	↑	21	↑	△	×	×	△	△
	25	↑	↑	↑	22	↑	△	×	×	×	△
	26	↑	↑	↑	23	↑	△	△	△	○	△
	27	SPCC	リソ酸塩	2.00	11	↑	△	△	△	△	×

請求の範囲

1. (a) 樹脂骨格中にビスフェノール骨格とカルボキシル基を含有し、かつ、平均分子量が300以上の中系ウレタン樹脂で、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率が2～13重量%の範囲であり、かつ、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素元素中のウレア結合に係る窒素元素の比であるウレア結合の窒素／イソシアネートの反応に係わる窒素が10／1.00～90／100の範囲にある中系ウレタン樹脂と、(b) 硬化剤と、(c) シリカと、(d) ポリオレフィンワックスとを含有し、かつ、全固形分重量(e)に対する(a)+(b)の固形分重量%が50～95%、(a)の骨格中に含まれるカルボキシル基の当量に対する(b)中の官能基の当量比が0.10～1.00、(e)に対する(c)の固形分重量%が3～40%、および(e)に対する(d)の固形分重量%が2～30%であることを特徴とする耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物。
2. 前記水系ウレタン樹脂の窒素含有率が5～10重量%の範囲である、請求の範囲1に記載の水系金属表面処理組成物。
3. 前記硬化剤が、エポキシ基、またはイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する、請求の範囲1に記載の水系金属表面処理組成物。
4. 前記水系ウレタン樹脂中のカルボキシル基の量が、該樹脂固形分当りの酸価換算で10～50である、請求の範囲1に記載の水系金属表面処理組成物。
5. 前記ポリオレフィンワックス化価が30以下または0であり、かつ、分岐構造を有する請求の範囲1に記載の水系金属表面処理組成物。

6. 前記ポリオレフィンワックスが、平均粒径が 0.1 ~ 7.0 μm の範囲である、請求の範囲 1 記載の水系金属表面処理組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D5/00, C09D175/04, C09D191/06,
 C10M107/44, C10M109/00, C10M129/18, C10M125/26
 //C10N40:24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D1/00-C09D201/10, C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/14,
 C08K1/00-C08K13/08, C08L1/00-C08L101/14,
 C10M101/00-C10M177/00, C10N10:00-C10N80:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)
 PATOLIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-110093, A (Nippon Parkerizing Co., Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims; Par. Nos. [0032] to [0042] & KR, 98-79719, A	1-6
X	JP, 6-145559, A (Nippon Parkerizing Co., Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), Claims; Par. Nos. [0012] to [0017], [0023]; Examples (Family: none)	1-6
A	EP, 687715, A2 (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 20 December, 1995 (20.12.95), Full text & JP, 7-331171, A	1-6
A	JP, 7-242833, A (Nippon Parkerizing Co., Ltd.), 19 September, 1995 (19.09.95), Full text (Family: none)	1-6
A	JP, 6-292859, A (Kobe Steel, Ltd.), 21 October, 1994 (21.10.94), Claims; Par. Nos. [0007], [0011] to [0017], [0024] (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 March, 2000 (28.03.00)Date of mailing of the international search report
11 April, 2000 (11.04.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/07210

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C09D5/00, C09D175/04, C09D191/06,
 C10M107/44, C10M109/00, C10M129/18, C10M125/26
 //C10N40:24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C09D1/00-C09D201/10, C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/14,
 C08K1/00-C08K13/08, C08L1/00-C08L101/14,
 C10M101/00-C10M177/00, C10N10:00-C10N80:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)
 特許ファイル (PATOLIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 10-110093, A (日本パーカライジング株式会社), 28. 4月. 1998 (28. 04. 98), 特許請求の範囲、【0032】-【0042】&KR, 98-79719, A	1-6
X	J P, 6-145559, A (日本パーカライジング株式会社), 24. 5月. 1994 (24. 05. 94), 特許請求の範囲、【0012】-【0017】、【0023】、各実施例（ファミリーなし）	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 03. 00

国際調査報告の発送日

11.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

安藤 達也

4V 9636

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/07210

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	E P, 6 8 7 7 1 5, A 2 (大日本塗料株式会社), 2 0. 1 2 月. 1 9 9 5 (2 0. 1 2. 9 5), 文献全体 & J P, 7 - 3 3 1 1 7 1, A	1 - 6
A	J P, 7 - 2 4 2 8 3 3, A (日本パークリージング株式会社), 1 9. 9 月. 1 9 9 5 (1 9. 0 9. 9 5), 文献全体 (ファミリ ーなし)	1 - 6
A	J P, 6 - 2 9 2 8 5 9, A (株式会社神戸製鋼所), 2 1. 1 0 月. 1 9 9 4 (2 1. 1 0. 9 4), 特許請求の範囲、【0 0 0 7】、【0 0 1 1】 - 【0 0 1 7】、【0 0 2 4】 (ファミリーな し)	1 - 6